

**TI - Improved preparation method for 1,1,1-tri:fluoro-2, 2,2-tri:chloroethane**

$$|33u\rangle \rightarrow |13u\rangle$$

leave person in  
CA, unless in  
accordance to

=> s cn1097189/pn  
L1 1 CN1097189/PN

=> d all

L1 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS  
AN 1997:113330 CAPLUS  
DN 126:117735  
TI Improved preparation method for 1,1,1-trifluoro-2,2,2-trichloroethane  
IN Guo, Li; Dai, Yebiao; Zheng, Weien  
PA Zhejiang Prov. Chemical Academy, Peop. Rep. China  
SO Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu, 7 pp.  
CODEN: CNXXEV  
DT Patent  
LA Chinese  
IC ICM C07C019-08  
ICS C07C017-10  
CC 23-3 (Aliphatic Compounds)  
FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	---	-----	-----	-----
PI	CN 1097189	A	19950111	CN 1993-108110	19930705 <--
	CN 1034999	B	19970528		
PRAI	CN 1993-108110		19930705		
AB	The title compd. (I) was prepd. by photochem. chlorination of CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl (II) with Cl <sub>2</sub> . Thus, chlorination of II with Cl <sub>2</sub> under irradiation with 3000-3500 Å white light gave I.				
ST	fluorotrichloroethane prepn; fluoroethane photochem chlorination				
IT	Chlorination (photochem.; prepn. of trifluorotrichloroethane by photochem. chlorination of trifluoroethane)				
IT	354-58-5P, 1,1,1-Trifluoro-2,2,2-tri-chloroethane RL: IMF (Industrial manufacture); SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation) (prepn. of trifluorotrichloroethane by photochem. chlorination of trifluoroethane)				
IT	75-88-7, 1,1,1-Trifluoro-2-chloroethane RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent) (prepn. of trifluorotrichloroethane by photochem. chlorination of trifluoroethane)				

=>

1/34/1 (Item 1 from file: 344)

4067188

IMPROVED PREPARATION METHOD FOR 1,1,1-TRIFLUORO-2,2,2-TRICHLOROETHANE

Patent Assignee: ZHEJIANG PROV CHEMICAL ACADEMY (CN)

Author (Inventor): GUOLI (CN); DAI YEBIAO (CN); ZHENG WEIEN (CN)

Number of Patents: 001

Patent Family:

CC Number	Kind	Date
CN 1097189	A	19950111 (Basic)
CN 1034999	B	19970528

Application Data:

CC Number	Kind	Date
*CN 93108110	A	19930705

Abstract: The present invention uses a photochlorination method to prepare CFC-113a(CF<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>) by using HCFC-133a(CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Cl), and the feed mol ratio of chlorine and HCFC-133a is 2-2.1:1, and its reaction retention time controlled by feeding speed is 30-50 sec. and its reaction temp. is 100-200 deg.C, and the white light whose wave length is 2800-4000 angstroms is used as light source. Said method is simple and easy, needs no catalyst, and its reaction conversion rate, selectivity and yield can be up to above 95%.

IPC: C07C-019/08; C07C-017/10

Chinese Patents Abs (Dialog® File 344): (c) 2003 European Patent Office. All rights reserved.

1/34/2 (Item 1 from file: 351)

011226075

WPI Acc No: 1997-203978/199719

Improved preparation method for 1,1,1-trifluoro-2,2,2-trichloroethane

Patent Assignee: ZHEJIANG PROV CHEM ACAD (ZHEJ-N)

Inventor: DAI Y; GUOLI ; ZHENG W

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
CN 1097189	A	19950111	CN 93108110	A	19930705	199719 B

Priority Applications (No Type Date): CN 93108110 A 19930705

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
CN 1097189	A		C07C-019/08	

Abstract (Basic): CN 1097189 A

Photochlorination method is used to prepare CFC-113a(CF<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>) from HCFC- 133a(CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Cl). The feed mol ratio of chlorine and HCFC-133a is 2-2.1:1, the reaction retention time controlled by feeding speed is 30 -50 sec. the reaction temp. is 100- 200 deg.C, and white light with a wave length of 2800-4000 angstroms is used as light source. The method is simple and easy, needs no catalyst, and its reaction conversion rate, selectivity and yield can be up to above 95%.

Derwent Class: E16

International Patent Class (Main): C07C-019/08

International Patent Class (Additional): C07C-017/10



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93108110.6

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

[43]公开日 1995 年 1 月 11 日

C07C 19/08

[22]申请日 93.7.5

[71]申请人 浙江省化工研究院

地址 310023浙江省杭州市留下营门口

[72]发明人 郭 荔 戴叶庵 郑维恩

[74]专利代理机构 浙江省专利事务所

代理人 陶圣如

C07C 17/10

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 1,1,1-三氟-2,2,2-三氯乙烷的改进制法

[57]摘要

由 HCFC-133a ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ ) 光氯化制备 CFC-113a ( $\text{CF}_3\text{CCl}_3$ ), 氯气与 HCFC-133a 的进料摩尔比为 2~2.1:1, 由进料速度控制反应停留时间在 30~50 秒, 反应温度 100~200℃, 采用波长 2800~4000Å 的白光作光源, 方法简便, 不用催化剂, 反应转化率, 选择性和产率可达 95%以上。

# 权利要求书

---

1、一种由 1,1,1-三氟-2-氯乙烷制备 1,1,1-三氟-2,2,2-三氯乙烷的方法，其特征在于采用光氯化法，氯气与 1,1,1-三氟-2-氯乙烷的进料摩尔比为  $2 \sim 2.1 : 1$ ，反应停留时间  $30 \sim 50$  秒，反应温度  $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ ，采用波长  $2800 \sim 4000 \text{ \AA}$  的白光作光源。

2、按权利要求 1 所说方法，其特征在于氯气与 1,1,1-三氟-2-氯乙烷的进料的摩尔比为  $2 : 1$ 。

3、按权利要求 1、2 所说方法，其特征在于采用波长  $3000 \sim 3500 \text{ \AA}$  的白光作光源。

## 1,1,1—三氟—2,2,2—三氯乙烷的改进制法

本发明涉及 1,1,1—三氟—2,2,2—三氯乙烷(CFC—113a)的一种改进制法,特别是由  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$  (HCFC—133a) 采用光氯化法制取 CFC—113a。

1,1,1—三氟—2,2,2—三氯乙烷通常称为 CFC—113a,是一种重要的有机中间体,主要用于制备  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$  (HFC—134a)、 $\text{CHClFCF}_3$  (HCFC—124) 和  $\text{CHCl}_2\text{CF}_3$  (HCFC—123)。这些化合物都是对地球臭氧层有破坏作用的 CFC 的代用品。

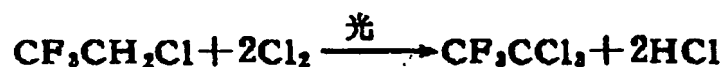
到目前为止,有关 CFC—113a 的制法已有不少文献记载,例如,(1)EP404,297 专利记载了由同分异构体 1,1,2—三氟—2,2,1—三氯乙烷(CFC—113)在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  存在下催化异构化制备 CFC—113a 的方法;(2)EP407,990 专利记载了由 HCFC—133a 液相催化氯化制备 CFC—133a 的方法;(3)EP346,612 专利则记载了由 HCFC—133a 气相催化氯化制取 CFC—113a 的方法;(4)US4,060,469 专利也记载了一种光氯化法,由 HCFC—133a 制取 HCFC—123 过程中同时生成 CFC—113a。

在上述这些专利方法中,(1)法原料 CFC—113 不易获得;(2)法和(3)法,产物中 CFC—113a 含量不高,仅达 17%左右;(4)法中 CFC—113a 仅作为 HCFC—123 制备过程中的一付产物被限制在

1%以下。

本发明针对已有技术的不足,研制出一种 HCFC-133a 的光氯化法合成 CFC-113a,反应转化率、选择性和产率均很高,方法又很简便,易于实现工业化生产。

$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$  与氯在光引发作用下会发生取代反应,生成我们所需要的 CFC-113a。



反应中除 HCl 付产外,若条件控制不当,还会有  $\text{CF}_3\text{CHCl}_2$  (HCFC 123)付产和未转化的原料存在。

本发明工艺流程如附图所示。

原料 HCFC-133a 和氯气分别从贮存钢瓶[1]和[2]按规定进料比送入混合器[3]混合后,进入光氯化反应塔[4]进行反应,反应产物经水洗塔[5]和碱洗塔[6]处理,除去付产物 HCl,进入干燥塔[7]脱水,干燥塔内加 4A 分子筛或沸石作为干燥剂。然后反应产物经冷凝器[8]冷却,最后进精馏塔[9]精馏得精制成品。

本发明光氯化反应塔可采用透明玻璃塔,也可采用不锈钢或搪玻璃塔。若采用透明玻璃塔时,光源安装于塔外,若采用不锈钢塔或搪玻璃塔时,光源安装于塔内。

影响本发明反应结果的主要因素包括进料比、反应温度、反应停留时间和光源。

根据本发明方法,氯化物和 HCFC-133a 的进料摩尔比应控制在 2~2.1:1,最好控制在 2:1,若低于 2:1,氯气供应量不足,则

会使反应转化率降低,或未完全氯化的 HCFC-123 付产增加,而氯气的进料摩尔比若高于 2.1:1,氯气的利用率下降,并会给后处理带来麻烦。

本发明的合适反应温度在 100~200℃,反应中要否加热或冷却,视反应管径大小和传热散热情况而定。本发明涉及反应是放热反应,一般靠反应热即能维持在 100~200℃,而无需另外的温度调节。

反应物料在反应塔内的停留时间是影响反应结果的又一重要因素,反应停留时间不足,氯化反应不充分,反应转化率和产率都会下降,反应停留时间过长也无必要,合适的反应停留时间应控制在 30~50 秒,而反应停留时间的控制可通过调整原料速度来实现。

光源是实现本发明方法的关键之一,合适的光源是波长 2800~4000Å 的白光,最好是 3000~3500Å 白光。

按本发明方法,由 HCFC-133a 制取 CFC-113a,不用催化剂,方法简便,原料可采用含量 95%以下的粗产品,反应转化率、选择性和产率可达 95%以上。

本发明产品采用气相色谱法分析,色谱固定相采用有机担体 407,柱长 2 米,柱温 140℃,载气采用氢气。

以下举例,进一步具体阐述本发明。

### 例 1

以长 840mm、直径 75mm 的玻璃管作氯化反应塔[4],反应塔



前接有  $50 \times 30\text{mm}$  的玻璃混合器[3],反应塔[4]外围安装有波长  $3000 \sim 3500\text{\AA}$  功率  $400\text{W}$  长  $840\text{mm}$  的白光发射管 8 只,光源管外再包有玻璃布。反应开始后,先接通光源,然后分别向混合器内通原料 HCFC-133a 和氯气,HCFC-133a 的纯度 99%,通入速度: HCFC-133a  $0.95\text{mol/h}$ ,氯气  $1.0\text{mol/h}$ ,原料经混合器[3]混合后进入反应塔[4],反应进行 5.5 小时停止,反应产物经过水洗塔[5]、碱洗塔[6]、干燥塔[7]处理后,冷却得粗产品 950 克,取样分析,其中产品 CFC-113a 含量为 99.0%(重量),付产品 HCFC123 1.0%(重量)。

## 例 2

用例 1 同样的反应装置,除原料 HCFC-133a 改为含量 91.74% 的粗品,进气速度改为 HCFC-133a  $0.87\text{mol/h}$ 、氯气  $1.83\text{mol/h}$  外,其它均按例 1 同样操作条件进行,反应 5.5 小时停止,收集到产品 890 克,取样分析,CFC-113a 含量 91.7%(重量)。

# 说明书附图

